

УДК 620.198

Томашов Н. Д., Ташлыков И. С.,
Жильцова О. А., Чернова Г. П., Гусева М. И., Владимиров Б. Г.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВА Ti – Pd, ПОЛУЧЕННОГО ПУТЕМ ПОЛИЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ Pd⁺ В ТИТАН

Исследована зависимость коррозионных свойств поверхностного титан-палладиевого сплава, полученного методом полиэнергетической имплантации ионов Pd⁺ в титан, от характера распределения палладия в поверхностных слоях титана. Установлено, что для длительного поддержания поверхности титана, ионно-легированного палладием, в пассивном состоянии имплантированные атомы палладия должны выполнять не только функцию катализатора катодной реакции выделения водорода, но также донора электронов в полупроводниковом пассивирующем оксиде, образующемся на поверхности титана в коррозионной среде. Коррозионные исследования проводили в 20% H₂SO₄ при 100°.

Имплантация ионов Pb⁺ в титан приводит к образованию поверхности, самопассивирующейся в 20 % H₂SO₄ при температуре 100° [1–6], где титан, не содержащий палладия, активно растворяется. Функция имплантированного палладия в поверхностном титан-палладиевом сплаве заключается в снижении перенапряжения реакции выделения водорода до значений, соизмеримых с наблюдаемыми на металлическом палладии, и соответствующем смещении потенциала всей системы в область пассивного состояния титана. Вследствие этого на титане образуется поверхностный слой пассивирующего оксида, самопроизвольно регенерирующийся даже в случае его повреждения.

Было установлено [2], что время до активации ионно-палладированного титана в коррозионном растворе зависит не только от общего количества внедренного палладия, но и от характера распределения его в поверхностном слое, причем наилучшей коррозионной стойкостью обладают образцы с распределением, соответствующим наибольшей поверхностной концентрации внедренного элемента, т. е. способные пассивироваться немедленно в момент погружения в коррозионный раствор. Было также сделано предположение, что активация титана, ионно-легированного палладием, может наступать вследствие нарушения электрического контакта между палладиевыми микрочастицами, накопленными в пассивной пленке в процессе коррозии, и титановой подложкой. Это происходит, когда пассивирующий оксид по мере растворения поверхностных слоев образца начинает формироваться в слоях титана, не содержащих палладия. Можно полагать, что длительность защитного эффекта будет возрастать с увеличением глубины имплантации.

В данной работе исследована возможность повышения коррозионной стойкости титана не только путем увеличения общего количества внедренного палладия, но главным образом путем варьирования характера распределения последнего по глубине образца, т. е. дано экспериментальное подтверждение предположения, сделанного в работе [2]. Для

этого была использована полиэнергетическая имплантация ионов Pd⁺ в титан первоначально с энергией 85, а затем 30 или 40 кэВ при различных дозах внедрения (таблица).

Исследуемые режимы имплантации ионов Pd⁺ в титан и коррозионные свойства облученных поверхностей

№ режима образцов	1 стадия		2 стадия		Φ, см ⁻²	τ, ч
	E ₁ , кэВ	D ₁ , см ⁻²	E ₂ , кэВ	D ₂ , см ⁻²		
1	85	2·10 ¹⁷	30	10 ¹⁶	1,1·10 ¹⁷	36
2	85	2·10 ¹⁷	30	5·10 ¹⁶	3,6·10 ¹⁶	9
3	85	10 ¹⁶	40	10 ¹⁶	1,8·10 ¹⁶	15

Примечание. E₁ и E₂, кэВ, – энергия ионов Pd⁺, имплантируемых на первой и второй стадии облучения. D₁ и D₂, см⁻² – доза внедрения – интегральное количество ионов Pd⁺, имплантированных на первой и второй стадии облучения. Φ, см⁻², – общее количество палладия, внедренное в процессе обеих стадий имплантации. τ, ч, – время до активации поверхности исследуемых образцов при выдержке их в коррозионном растворе.

Образцы титана марки ВТ-1 – диски диаметром 12 мм и толщиной около 3 мм – электрополировали и облучали ионами Pd⁺, как описано [2, 3]. Коррозионные испытания проводили в 20 % H₂SO₄ при температуре 100°. Образцы помещали в тефлоновый держатель так, что полированная поверхность образца с имплантированными атомами палладия была рабочей. Коррозионные испытания образцов каждого режима имплантации воспроизводили не менее трех раз.

Элементный состав поверхностных слоев и профили распределения имплантируемого элемента определяли методом Резерфордова обратного рассеяния [7] ионов гелия с начальной энергией E₀ = 700 кэВ. Рассеянные на угол 160° частицы регистрировали полупроводниковым поверхностно-барьерным детектором. Энергетическое разрешение анализирующей системы было 25 кэВ, что обеспечивало глубинное разрешение не менее 24 нм даже при анализе электродов, содержащих малое количество палладия. При построении шкалы глубин учитывали нелинейную зависимость тормозной способности материала образца от энергии анализирующих частиц гелия.

Некоторые из полученных профилей распределения палладия, внедренного в титан при различных экспериментальных условиях, представлены на рис. 1.

Отметим, что максимум в распределении палладия, имплантированного в титан по режиму 1 (см. таблицу), т. е. с энергией ионов Pd⁺ 85 кэВ, дозой 2·10¹⁷ см⁻², а затем с энергией 30 кэВ и дозой 10¹⁶ см⁻², лежит на глубине, которая согласуется с теоретической оценкой проекции пробега ионов Pd⁺ с энергией 85 кэВ, т. е. на глубине R_p = 29 нм. Экспериментально определенный среднеквадратичный разброс (ΔR_p)¹ превышает теоретический более чем в 2 раза. Последнее, как мы полагаем, обусловлено

¹ Для частиц с нормальным распределением в поверхностном слое вероятности нахождения их в интервалах R_p ± ΔR_p и R_p ± 2ΔR_p равны соответственно 68 и 95,5 %, где R_p – средний проецируемый пробег частиц, равный по глубине их максимальной концентрации, а ΔR_p – среднеквадратичный разброс.

радиационно-стимулированной диффузией палладия в поверхностном слое электрода в процессе внедрения на второй стадии облучения. Образец, ионно-легированный палладием по режиму 1 (см. таблицу), характеризуется толщиной палладийсодержащего слоя порядка 100 нм и достаточно большой концентрацией палладия в слое.

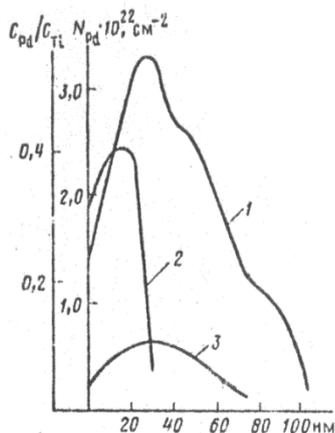
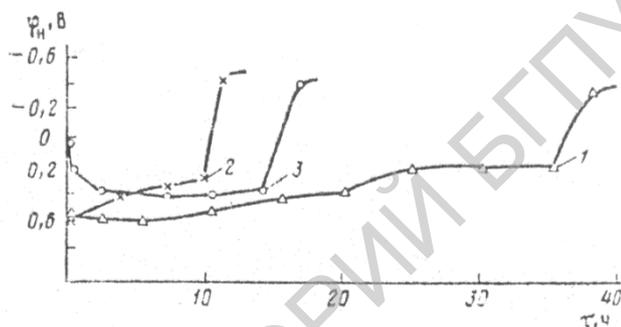


Рис. 1. Профили распределения имплантированных атомов палладия по глубине в поверхностных слоях титана. Номера кривых соответствуют номерам режимов образцов, приведенным в таблице. N_{Pd} – число атомов палладия в соответствующем слое образца

Рис. 2. Зависимость потенциалов коррозии ионно-палладирированных образцов титана от времени выдержки в растворе 20 % H_2SO_4 при 100° . Номера кривых соответствуют номерам режимов образцов, приведенным и таблице



Увеличение дозы внедрения ионов Pd^+ на второй стадии облучения с энергией 30 кэВ до значения $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (режим 2, таблица) привело не к росту, а к значительному снижению количества имплантированного элемента в приповерхностном слое электрода. Данный результат объясняется более эффективным распылением поверхности при имплантации в режиме 2, чем в режиме 1. Как следствие, уменьшается не только общее содержание внедренного палладия, но и глубина его распределения (рис. 1, кривая 2). Так, распределение палладия в образце в режиме 2 характеризуется еще достаточно высокой средней концентрацией в поверхностном слое, но общая толщина полученного палладирированного слоя снижается примерно до 30 нм.

Облучение титана ионами Pd^+ в режиме 3 (первоначально с энергией 85 кэВ и дозой 10^{16} см^{-2} , а затем с энергией 40 кэВ и дозой 10^{16} см^{-2}) аналогично наблюдавшемуся в образце режима 1 привело к увеличению среднеквадратичного разброса в профиле распределения примерно в 1,5 раза. Значение среднего проецируемого пробега (R_p) в данном случае соответствовали теоретической оценке при энергии внедрения 85 кэВ, т. е. составляло примерно 29 нм. Это обусловлено, по нашему мнению, тем, что доля внедрения ионов Pd^+ на второй стадии внедрения образца режима 3 была еще недостаточна, чтобы вызвать такое же сильное распыление поверхностных слоев, как при режиме 2, а радиационно-стимулированная диффузия атомов палладия в глубь и к поверхности образца режима 3 на второй стадии облучения уже имела место. В результате средняя концентрация палладия в поверхностном слое образца режима 3 была существенно меньше, чем в образцах режимов 1 и 2, а толщина имплантированного

слоя составляла около 80 нм, т. е. значительно больше, чем в режиме 2, но близко к тому, что было получено в режиме 1.

Коррозионное поведение титана с полиэнергетически имплантированными атомами палладия (рис. 2) находится в хорошем соответствии с рассмотренными особенностями характера распределения имплантированного элемента в поверхностном слое.

Дольше всего пассивное состояние сохраняла поверхность образца режима 1, что обусловлено как большей концентрацией палладия в имплантированном слое, так и наибольшей протяженностью этого слоя в глубину образца по сравнению с образцами остальных исследуемых режимов.

Однако, как видно из данных таблицы, увеличение общего количества внедренного палладия не всегда приводит к улучшению коррозионной стойкости образцов. Так, стойкость образца режима 3 была в 1,5 раза лучше, чем образца режима 2, хотя общее количество палладия, внедренного в режиме 3, было примерно вдвое меньше, чем в режиме 2. Это еще раз подтверждает установленную нами ранее закономерность [2], показывающую, что коррозионные свойства поверхностного титан-палладиевого сплава зависят не только от общего количества содержащегося в нем палладия, но и от характера распределения имплантированного палладия в поверхностном слое. В дополнение к работе [2] метод полиэнергетической имплантации позволил получить и электрохимически исследовать такие профили распределения палладия в титане, которые существенно различались не только в приповерхностной части имплантированного слоя, но и в его глубинных областях. Так, облучение титана ионами Pd^+ в режиме 2 (рис. 1, кривая 2) привело к резко локализованному накоплению палладия на поверхности титановой подложки, тогда как имплантация ионов Pd^+ в режиме 3 (рис. 1, кривая 3) позволила получить более глубокое внедрение палладия (~ 80 нм) при сравнительно невысокой средней концентрации его атомов в легированном слое.

В соответствии с профилями распределения каталитическая активность к реакции выделения водорода исходной (сформированной в процессе имплантации) поверхности образца режима 2 была выше, чем у образца режима 3. Об этом свидетельствует тот факт, что поверхность образца режима 2, как и режима 1, пассивировалась непосредственно в момент погружения образца в коррозионный раствор, а для образца режима 3 требовалась его 2-часовая выдержка в коррозионном растворе. В течение этого времени на поверхности образца режима 3 вследствие селективного растворения компонентов поверхностного сплава происходило самопроизвольное накопление палладиевых микрочастиц [6], необходимое для снижения перенапряжения катодной реакции и смещения потенциала в пассивную для титана область. Но, несмотря на это, запаздывание пассивации и на вдвое меньшее количество накопленного палладия, пассивное состояние поверхности образца режима 3 сохранялось заметно дольше, чем у образца режима 2. Решающим преимуществом характера распределения палладия в образце режима 3, обуславливающим его высокую коррозионную стойкость, является вдвое большая, чем в образце режима 2, глубина имплантации.

В образце режима 2 пассивирующий оксид, продвигающийся в глубину образца по мере растворения поверхностных слоев электрода, достигал быстрее, чем в образце режима 3, слоев титана, не содержащих палладия. Соответственно быстрее наступал момент, когда пассивирующий слой диоксида титана лишался палладия и превращался в классический полупроводник *n*-типа [8], препятствующий переносу электронов от

основы металлического титана к палладиевым микроэлектродам, располагающимся на окисленной поверхности.

Наоборот, в образце режима 3, несмотря на некоторый начальный активно-пассивный период коррозии (~2 ч), глубоко залегающие атомы палладия не только осуществляли непрерывное обогащение поверхности образца каталитически активным, элементом, но, выполняя донорскую функцию в пассивирующем диоксиде титана, способствовали поддержанию стадии переноса электронов от окисляющейся титановой подложки к палладиевым микроэлектродам, располагающимся на окисленной поверхности. Таким образом, в поверхностных слоях образца режима 3 были созданы условия не только для формирования каталитически активных к катодной реакции микрочастиц палладия, но также и условия для работы этих микрочастиц в качестве эффективных катодов более длительное время, чем и образце режима 2.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что для длительного поддержания поверхности титана, ионно-легированного палладием, в пассивном состоянии последний должен являться не только катализатором катодной реакции выделения водорода, но и донором электронов в полупроводниковом пассивирующем оксиде, образующемся на поверхности электрода в коррозионной среде. Первое условие необходимо для снижения перенапряжения катодной реакции в системе, а следовательно, для смещения потенциала поверхности электродов в пассивную для титана область. Второе – для поддержания стадии переноса электронов от окисляющейся титановой подложки (анод) к располагающимся на поверхности пассивирующего оксида палладиевым микроэлектродам. Таким образом, повышенная концентрация имплантированного палладия на поверхности образца обеспечивает быстрое установление пассивного состояния поверхности, а большая глубина имплантации палладия (при малой глубинной концентрации) увеличивает длительность защитного эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томашов Н. Д. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. № 2. С 42.
2. Томашов Н. Д., Гусева М. П., Чернова Г. П. и др. // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 6. С. 872.
3. Томашов Н. Д., Гусева М. П., Федосеева Т. А. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 5. С. 1129.
4. Городецкий А. Е., Гусева М. П., Томашов Н. Д. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. № 3. С. 83.
5. Cafferty E. Mc., Habler G. K. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. № 11. P. 1892.
6. Habler G. K., Cafferty E. Mc. // Corrosion Sci. 1980. V. 20. № 1. P. 103.
7. Ion Beam Handbook Material Analysis / Ed. Mayer G. W., Rimini I. E. N. Y. 1977.
8. Laser D., Yaniv M., Gottesfeld S. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. № 3. P. 358.

Институт физической химии АН СССР
Научно-исследовательский институт
прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко
Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова

Поступила в редакцию
26.III.1986
После доработки
24.VII.1986